

DERWENT-ACC-NO: 1968-10922Q

DERWENT-WEEK: 196800

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Phenol glycol ethers from phenols and oxiranes

PATENT-ASSIGNEE: MITSUI PETROLEUM CHEM IND CO LTD[MITC]

PRIORITY-DATA: 1966JP-0051870 (August 9, 1966)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES	MAIN-IPC	
JP 68018371 B		N/A
000	N/A	

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 68018371B

BASIC-ABSTRACT:

The etherification reaction between a phenol and an alkylene oxide is conducted, in the presence or absence of a catalyst, in a nitrile solvent having up to 7 carbon atoms.

The product is useful as a raw material for plastics, and as an intermediate in org. synthesis.

The phenol reactant may be phenol, polyphenol, naphthol, cresol, nitrophenol, pentachlorophenol, dihydroxydiphenyl, 2,2-di-(p-hydroxyphenyl)-propane, dihydroxynaphthalene or dihydroxy-anthracene. The alkylene oxide may be the oxide of ethylene, propylene, butylene or styrene. The solvent may be acetonitrile, propionitrile, butyronitrile or benzonitrile.

TITLE-TERMS: PHENOL GLYCOL

DERWENT-CLASS: A00

CPI-CODES: A01-E13; A01-E14;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Multipunch Codes: 01- 169 175 225 240 343 360

16 C 412 (16 C 42)  
 (16 D 21)  
 (16 D 414)  
 (16 C 423.1)  
 (16 C 422)

## 特 許 公 報

特 許 出 願 公 告  
 昭 43-18371  
 公 告 昭 43. 8. 5  
 (全 3 頁)

## フエノールグリコールエーテルの製造方法

特 願 昭 41-51870  
 出 願 日 昭 41. 8. 9  
 発 明 者 藤田泰宏  
 大竹市新町2の12の4  
 出 願 人 三井石油化学工業株式会社  
 東京都千代田区有楽町1の12の1  
 代 表 者 岩永巖

## 発明の詳細な説明

本発明はフエノールとアルキレンオキシドからフエノールグリコールエーテルを製造する方法、さらに詳しく言えばフエノールの水酸基1個に対して1個のアルキレンオキシドが付加したフエノールモノグリコールエーテルの製造に関する。

フエノールグリコールエーテルは繊維またはプラスチックなどのポリマー原料として、また種々の有機合成化学工業における中間体として極めて有用な物質である。

従来までフエノールグリコールエーテルの製造法として無水あるいは水性媒体中でアルカリ性触媒存在下フエノールとアルキレンオキシドを反応させる方法が知られているが、この生成物である。フエノールグリコールエーテルはフエノールの水酸基1個に対してアルキレンオキシドが1個以上付加したフエノールポリグリコールエーテルで、水酸基1個に対して1個のアルキレンオキシドが付加したフエノールモノグリコールエーテルを高純度で、しかも収率よく製造することは困難である。またフエノールモノグリコールエーテルの製造法としてフエノールとエチレンオキシドの等モル量を封管中で10時間以上150℃で反応させて相当するフエノールモノグリコールエーテルにする方法およびクレゾールをエチレンオキシドとナトリウムエチラートの存在下でアルコール溶媒中で反応させる方法が公知であるが、前者は無触媒であるために反応速度が遅く、しかもかなりのフエノールポリグリコールエーテルが副生する。後者は溶媒であるアルコールとエチレンオキシドが反応することが認められ、いずれも工業的に収

率よく所望のフエノールグリコールエーテルを製造することは難しい。さらにフエノールモノグリコールエーテルの工業的製造法として、最近水相中で少量の水溶性中性アルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩の存在で20～130℃の温度および0～10気圧下で攪拌しながらフエノールとアルキレンオキシドを反応させる方法が提出された(特公昭39-30272)。しかし、この特公昭39-30272の方法はアルキレンオキシドと水とが反応してアルキレンオキシドが浪費され、および生成するエーテルが液体である場合は水相と油相に分離し、油相中で反応が進行するためにフエノールポリグリコールエーテルの生成が増加するなどの問題がある。

本発明者はこれらの問題を解決し、純度の高いフエノールグリコールエーテルを高収率で工業的に製造する方法について鋭意研究した結果、本発明の方法に到達したものである。すなわちフエノールの水酸基1個に対して1個のアルキレンオキシドを付加させることからなるフエノールとアルキレンオキシドとの反応によるフエノールグリコールエーテルの製造において、該反応を分子中に炭素数7以下を有するニトリル溶媒中で、触媒の存在下あるいは存在なしに行うことを特徴とするフエノールグリコールエーテルの製造方法である。

本発明の方法の特色および利点はニトリルを溶媒に使用することによつて従来法に比べて(a)反応速度が大になる。(b)副反応が少くなる。(c)高純度品が得られる。(d)収率が向上するなどである。

この目的に使用されるニトリルはアセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、ベンゾニトリルなどの分子中に炭素数7以下を持つ常温で液体のニトリルである。また本発明の方法において用いられる溶媒はニトリル単独が工業的に好ましいが、ケトン、エーテル、炭化水素、ハロゲン化炭化水素などのニトリルと相溶性の一般の中性溶媒も前記ニトリルと混合して用いることもできる。用いられる溶媒ニトリルの量は原料フエノールに対して1～20倍量、好ましくは2～10倍量で充分である。

本発明に用いられるフエノールは単核および多核の1価および多核フエノール類で、たとえばフエノール、ポリフエノール、ナフトールおよびそ

の核置換誘導体であるクレゾール、ニトロフェノール、ペンタクロルフエノールなど、またジヒドロキシジフェニル、2,2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシアンストラセンおよびその核置換誘導体が挙げられる。

アルキレンオキシドとしてはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドおよびステレンオキシドが用いられアルキレンオキシドの使用量は原料フェノールに対して理論量の80～120モル%が適当で、反応溶媒に溶解させて使用されるかあるいは加圧、冷却などの手段で液状にして用いてもよく、場合によつてはガス状で反応系に供給することもできる。

本発明の方法におけるニトリル溶媒は触媒作用も有し、触媒が存在していなくてもフェノールグリコールエーテルを生成するという利点をも有している。しかし使用するニトリルの量はあくまで溶媒量存在することが必要であり、反応に際して他の溶媒を使用し、ニトリルを極少量添加してもニトリルは触媒作用をほとんど示さない。

以上に述べたように本発明の方法において触媒は必ずしも必要ではないが、その存在は好ましい結果を与える。用いられる触媒は3級アミン、3級ホスフィン、3級アルシン、3級ステイピン類で、たとえばトリエチルアミン、トリプロピルアミン、ピリジン、ジメチルアニリン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリフェニルアルシン、トリフェニルステイピンなどが挙げられる。本発明に用いられる好ましい触媒量は原料フェノールに対して最大量10重量%までであり、これ以上の量を使用する時は副反応が生じ所望生成物の収率が低下する。

本発明における温度条件は80～200℃、好ましくは100～180℃で0.5～5時間反応させるのがよい。反応混合物の沸点以上の温度で反応させる場合は反応系を液相に保つために窒素あるいはその他の不活性ガスで加圧する。

反応生成物の後処理は、生成するエーテルが液体の場合は蒸留によつて分離することができ、生成するエーテルは固体であるが溶媒に溶解している場合は溶媒を追出すことによつて分離し得、また生成するエーテルが固体として晶出する時は遠心分離、重力濾過、吸引濾過、加圧濾過あるいは傾瀉などの公知の方法で分離することができる。

次に実施例を示し、本発明の方法を具体的に説明する。

#### 実施例 1

フェノール50部(以下部とあるのは、すべて重量部を表わす)、アセトニトリル150部からなる冷却した溶液および液状エチレンオキシド25.7部をあらかじめ冷却しておいた攪拌機付のステンレス製オートクレーブに装入し、オートクレーブ中の空気を窒素で置換、さらに窒素で40 kg/cm<sup>2</sup>-gに加圧する。攪拌しながら反応混合物を170℃で2.5時間反応させる。反応後オートクレーブを室温まで放冷して反応生成混合物を取出し、アセトニトリルを蒸留によつて追出した後、水酸化ナトリウム水溶液で水洗し、油層部を硫酸ナトリウムで脱水してから減圧精留してフェノール(100℃/40 mmHg)41gおよびフェノールグリコールエーテル(134℃/15 mmHg)64.8gを得た。 $n_D^{24} = 1.535$ (文献値1.534)でフェノールの変化率は91.8%、フェノールグリコールエーテルの収率は88.3%であつた。

#### 比較例

実施例1においてアセトニトリルの代りにベンゼン、クロロホルム、ジオキサン、およびメチルエチルケトンを用いて実施例1に記載したと同様な操作を行つて表1の結果を得た。

表 1

溶 媒	フェノールの 変化率 (%)	フェノール グリコール エーテル収 率 (%)
ベンゼン 150部	9.9	0.2
クロロホルム 150部	15.1	1.2
ジオキサン 150部	15.6	0.5
メチルエチルケトン 150部	15.0	0.7

#### 実施例 2

フェノール50部、アセトニトリル150部、トリエチルアミン1.5部およびプロピレンオキシド33.5部を実施例1記載のオートクレーブに装入し、窒素圧25 kg/cm<sup>2</sup>-g下に40℃で2時間反応させた後、実施例1に記載したと同様な方法で処理し、フェノールプロピレングリコールエーテル(69℃/0.5 mmHg)を96%の収率で得た。

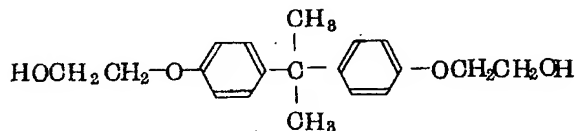
#### 実施例 3

ヒドロキノン50部、アセトニトリル100部、トリフェニルホスフィン2部およびエチレンオキシド40部を実施例1記載のオートクレーブに装

入し、窒素圧  $20 \text{ kg/cm}^2\text{-g}$  下、 $140^\circ\text{C}$  で2時間反応を行つた。反応後オートクレーブを室温まで放冷し、反応生成混合物を取り出した。反応生成混合物は白色の結晶を含む溶液で、これを吸引濾過した。結晶は少量のアセトニトリルで洗浄し乾燥した。この結晶はビス( $\beta$ -ヒドロキシエチル)フェノラートで融点は $104\sim 5^\circ\text{C}$ であり文献値と一致した。ビス( $\beta$ -ヒドロキシエチル)フェノラートの収率は96%であつた。

#### 実施例 4

2,2-ジ( $p$ -ヒドロキシフェニル)プロパン50部、ベンゾニトリル200部、エチレンオキシド23部を実施例1に記載したと同様な方法で操作し、ベンゾニトリルを追出した残渣をベンゼンから再結晶して2,2-ジ( $p$ -ヒドロキシフェニル)プロパングリコールエーテル(下式)の針状結晶を79.8%の収率で得た。このものの融点は $112^\circ\text{C}$ で文献値と一致した。



#### 実施例 5

フェノール50部、液状エチレンオキシド25.7部、アセトニトリル90部にベンゼンを60部加えた混合溶液およびトリエチルアミン1.0部を実施例1記載のオートクレーブに装入し、窒素圧  $25 \text{ kg/cm}^2\text{-g}$  下 $140^\circ\text{C}$  で2時間反応させた後、実施例1に記載したと同様な方法で処理しフェノールグリコールエーテルを90%の収率で得た。

#### 特許請求の範囲

1 フェノールの水酸基1個に対して1個のアルキレンオキシドを付加させることからなるフェノールとアルキレンオキシドとの反応によるフェノールグリコールエーテルの製造において、該反応を分子中に炭素数7以下を有するニトリル溶媒中で触媒の存在下あるいは存在なしに行うことを特徴とするフェノールグリコールエーテルの製造方法。